

jp2000091277/pn

L4 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 2000-091277 JAPIO
TITLE: SUBSTRATE CLEANING METHOD AND SOLUTION
INVENTOR: AOKI HIDEMITSU
PATENT ASSIGNEE(S): NEC CORP
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 2000091277	A	20000331	Heisei	H01L021-304

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1998-252661 19980907
ORIGINAL: JP10252661 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1998-252661 19980907
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 2000

INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: H01L021-304

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for cleaning a substrate having metallic material and semiconductor material exposed onto its surface after CMP(chemical mechanical polishing), which method can reduce particles or metal pollution more than in the prior art and can effectively remove metal impurities adsorbed on a metal surface.
SOLUTION: A substrate is first cleaned with a first cleaning solution containing ammonia water (first step). The substrate is then cleaned with a second cleaning solution containing a first complexing agent easily forming metal oxide and complex included in a metal material or a polishing solution (second step) and containing a second cleaning solution containing an anion- or cation-based surfactant. A second complexing agent easily forming metal impurities and complex still remaining on the surface after chemical mechanical polishing may be added.
COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-91277

(P2000-91277A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 1	H 0 1 L 21/304	6 2 1 D
	6 2 2		6 2 2 Q
	6 4 1		6 4 1
	6 4 7		6 4 7 B

審査請求 有 請求項の数25 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-252661
(22) 出願日 平成10年9月7日 (1998.9.7)

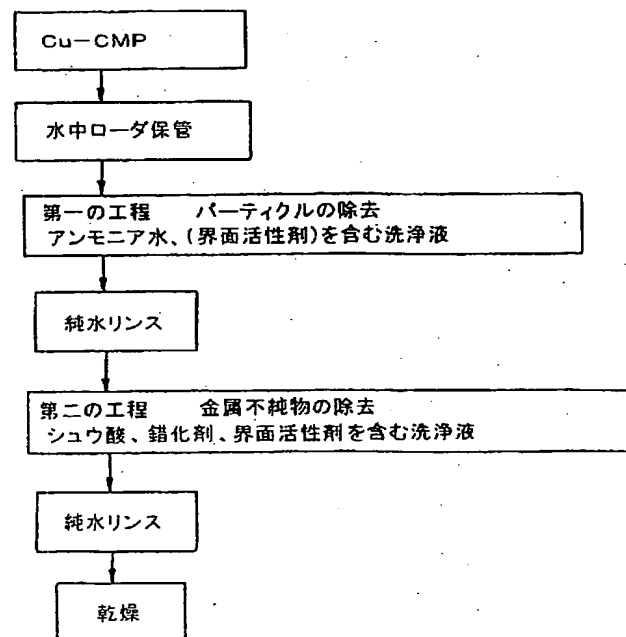
(71) 出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号
(72) 発明者 青木 秀充
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(74) 代理人 100070219
弁理士 若林 忠 (外4名)

(54) 【発明の名称】 基板洗浄方法および基板洗浄液

(57) 【要約】

【課題】 CMP 後、表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を洗浄する基板洗浄方法において、パーティクルや金属の汚染を従来以上に低減し、特に金属表面に吸着した金属不純物を効果的に除去すること。

【解決手段】 まずアンモニア水等を含む第一の洗浄液により基板を洗浄する (第一の工程)。ついで、(a) 上記金属材料または上記研磨液に含まれる金属の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、および (b) アニオン系またはカチオン系の界面活性剤を含む第二の洗浄液により基板を洗浄する (第二の工程)。第二の洗浄液に、(c) 化学的機械的研磨処理をした後に表面に残留する金属不純物と錯体を形成しやすい第二の錯化剤を添加してもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を研磨液によって化学的機械的研磨処理した後、該基板を洗浄する基板洗浄方法であって、(A) アンモニア水または電解カソード水を含む第一の洗浄液により基板を洗浄する第一の工程と、(B) 第一の工程の後、(a) 前記金属材料の酸化物または前記研磨液に含まれる金属の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、および(b) アニオン系またはカチオン系の第一の界面活性剤を含む第二の洗浄液により基板を洗浄する第二の工程とを有することを特徴とする基板洗浄方法。

【請求項 2】 前記第一の錯化剤は、カルボン酸類であることを特徴とする請求項 1 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 3】 前記カルボン酸類が、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸、またはこれらの塩であることを特徴とする請求項 2 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 4】 前記第二の洗浄液に、(c) 化学的機械的研磨処理した後、前記表面に残留する金属不純物と錯体を形成しやすい第二の錯化剤を添加したことを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 5】 前記第二の錯化剤は、ポリアミノカルボン酸類、またはそのアンモニウム塩であることを特徴とする請求項 4 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 6】 前記ポリカルボン酸類が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸(EDTA-OH)、またはこれらを含む化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 7】 前記第一の界面活性剤が、硫酸エステルのアンモニウム塩、または、硫酸エステルの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 8】 前記第一の界面活性剤が、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、 $C_8H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、またはこれらのアンモニウム塩、または、これらの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 9】 前記第一の界面活性剤が、 $C_8H_{17}N(CH_3)_2Br$ 、または $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_3)(CH_3)_2Br$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 10】 前記第一の洗浄液が、アニオン系またはカチオン系の第二の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 9 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 11】 前記第二の界面活性剤が、硫酸エステ

ルのアンモニウム塩、または、硫酸エステルの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項 10 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 12】 前記第二の界面活性剤が、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、 $C_8H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、またはこれらのアンモニウム塩、または、これらの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項 10 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 13】 前記第二の界面活性剤が、 $C_8H_{17}N(CH_3)_2Br$ 、または $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_3)(CH_3)_2Br$ であることを特徴とする請求項 10 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 14】 前記金属材料が、タングステン、銅、またはアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 乃至 13 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 15】 前記基板は、前記半導体材料からなる層間絶縁膜を備え、該層間絶縁膜中に前記金属材料の埋め込まれた溝または孔が設けられたことを特徴とする請求項 1 乃至 14 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 16】 前記溝または孔の内面にバリア膜が設けられ、該バリア膜上に前記金属材料からなる膜が形成されたことを特徴とする請求項 15 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 17】 表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を洗浄する際に用いられる基板洗浄液であって、(a) 前記金属材料の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、および(b) アニオン系またはカチオン系の界面活性剤を含むことを特徴とする基板洗浄液。

【請求項 18】 表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を研磨液によって化学的機械的研磨処理した後、洗浄する際に用いられる基板洗浄液であって、

(a) 前記金属材料の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、(b) アニオン系またはカチオン系の界面活性剤、および(c) 化学的機械的研磨処理した後、前記表面に残留する金属不純物と錯体を形成しやすい第二の錯化剤を添加したことを特徴とする基板洗浄液。

【請求項 19】 前記第二の錯化剤は、ポリアミノカルボン酸類、またはそのアンモニウム塩であることを特徴とする請求項 18 に記載の基板洗浄液。

【請求項 20】 前記ポリカルボン酸類が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸(EDTA-OH)、またはこれらを含む化合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の基板洗浄液。

【請求項 21】 前記第二の錯化剤の含有率が、基板洗浄液に対して 1~10、000 ppm である請求項 18

乃至20いずれかに記載の基板洗浄液。

【請求項22】 前記第一の錯化剤は、カルボン酸類であることを特徴とする請求項17乃至21いずれかに記載の基板洗浄液。

【請求項23】 前記カルボン酸類が、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸、またはこれらの塩であることを特徴とする請求項22に記載の基板洗浄液。

【請求項24】 前記界面活性剤が、硫酸エステルのアノモニウム塩、または、硫酸エステルの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項17乃至23いずれかに記載の基板洗浄液。

【請求項25】 前記界面活性剤が、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_3SO_3H$ 、 $C_8H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_4SO_3H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4SO_3H$ 、またはこれらのアノモニウム塩、または、第一、第二、または第三アミン塩であることを特徴とする請求項17乃至23いずれかに記載の基板洗浄液。

【請求項26】 前記界面活性剤が、 $C_8H_{17}N(CH_2)_3Br$ 、または $C_{12}H_{25}N(CH_2)_3(CH_3)_2Br$ であることを特徴とする請求項17乃至23いずれかに記載の基板洗浄液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を洗浄する基板洗浄方法および基板洗浄液に関する。

【0002】

【従来の技術】ダマシン配線の形成、接続孔の平坦化といったプロセスにおいて、近年、化学的機械的研磨(CMP)が広く用いられている。

【0003】CMPとは、研磨剤粒子と化学薬品の混合物であるスラリーを供給しながらウェハをバフと呼ばれる布に圧着し、回転させることにより化学的な作用と物理的な作用を併用して、層間絶縁膜や金属材料を研磨し、膜を平坦化する技術である。

【0004】金属配線等をCMPにより形成した場合、研磨後のシリコン酸化膜表面や金属領域の表面に大量の不純物が吸着するという問題がある。たとえばW(タングステン)のCMPでは、良好な研磨速度、加工精度を得るため、過酸化水素水と酸化剤Feの混合溶液にシリカ粒子やアルミナ粒子を研磨剤として加えた溶液が用いられており、ブランケットWが除去された後、露出したシリコン酸化膜表面に、パーティクル(シリカ粒子やアルミナ粒子等)および金属不純物(Fe汚染等)が大量に残留する。通常、残存シリカ粒子もしくはアルミナ粒子は30,000個/ウェハ以上、残存Feは 10^{12} atoms/cm²以上となる。

【0005】このようにウェハ表面に不純物が残存すると、次工程の層間絶縁膜形成工程や配線形成工程等にお

いてクロス汚染を引き起こし、問題となる。たとえば、層間絶縁膜を形成するCVD装置内を汚染したりアルミ配線の断線を引き起こす原因となる。このためCMP後の洗浄方法として、ウェハ表面不純物を効率よく除去する方法の開発が強く望まれている。

【0006】以上のように、CMPプロセスを用いた場合、基板に付着した不純物を効率よく除去することが重要となるが、これは金属配線や層間接続孔等を設けた基板の洗浄に共通の課題である。このような基板の洗浄方法として、いわゆるRCA洗浄が広く用いられている。RCA洗浄は、アノモニア-過酸化水素水洗浄によりパーティクルを除去する工程と、塩酸-過酸化水素水やDHF(希釈フッ酸)、あるいはクエン酸等により金属不純物を除去する工程とを含む洗浄方法である。上記のように洗浄工程を2段階に分けることにより、基板へ損傷を与えることなくパーティクルと金属不純物を効率的に除去することができる。

【0007】また、金属配線等を設けた基板の洗浄方法として、特開平10-72594号公報には、クエン酸やシュウ酸等の有機酸とアミノポリカルボン酸類等の錯化剤とを含む洗浄処理剤を用いた基板の洗浄方法が開示されている。この方法によれば、金属配線の腐食や半導体基板表面の平坦度を損なうことなくパーティクルや金属不純物を除去できるとされている。

【0008】一方、金属配線を有する基板の洗浄方法とは異なるが、シリコン基板の洗浄方法として、特開平8-187475号公報には、洗浄液に界面活性剤を添加した基板洗浄方法が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来技術は以下に示すような課題を有していた。

【0010】従来のRCA洗浄においては、金属不純物は第二の洗浄(酸洗浄)によって除去される。ここで酸洗浄に用いられる酸として塩酸-過酸化水素水やDHF(希釈フッ酸)を用いた場合、金属の溶解力が強く、基板表面に露出した金属配線等を腐食してしまう。一方、クエン酸を用いた場合はこのような問題は少ないものの洗浄力が充分でなく、金属不純物が完全に除去できないことがあった。また、クエン酸を用いた場合、充分な洗浄力を確保しようすると大量のクエン酸を使用しなければならなくなり廃液のTOC(Total Organic Carbon)が高くなるという問題があった。

【0011】さらに、従来のRCA洗浄では、第一の洗浄(アルカリ洗浄)を行うことにより金属不純物が基板表面に吸着し除去が困難になるという問題があった。この問題について、銅配線の形成されたシリコン基板を例にとって説明する。第一の洗浄(アルカリ洗浄)をアノモニア水(0.1~2重量%)を用いてブラシ洗浄を施すことにより行った場合、基板表面に露出しているCu配線部分がエッチングされ、Cu膜にピットが生じるこ

とがある。これは、アンモニア水がCuとアンモニア錯体を形成してCuが溶解するためである。Cu膜は多結晶であるため、グレイン部分でのエッチング速度が大きくピットを生じるのである。このようなピットに金属不純物が付着すると、その後、酸による洗浄を行っても除去することがきわめて困難となる。また、WやCuを溝やプラグに埋め込む際、中央部に穴（す）があくことがある。CMP時にこの穴にパーティクルや金属等の不純物が入り込むと、洗浄を行っても除去しにくいという状況が発生する。

【0012】さらに、金属配線等をCMP処理により形成した場合、金属領域上の金属不純物の除去がさらに困難となる。この点について以下、説明する。

【0013】金属配線等をCMPにより形成すると、通常、いわゆるディッシングが発生する。ディッシングとは、埋め込み導電膜の中央部に凹みが生じる現象である。図9は、Cu配線1をCMPプロセスにより形成した際にディッシング23が発生した状態を示す図である。シリコン基板4上に層間絶縁膜3が形成され、この層間絶縁膜3の所定箇所にバリア膜2（TiN層）を介してCu配線1が埋め込まれている。この配線の形成工程において、Cu配線1およびバリア膜2（TiN層）の不要部分がCMPにより除去されるが、このときにCu配線1の表面中央部が削られて凹形状となり、ディッシング23が発生する。ディッシング23はCuの研磨速度がTiNの研磨速度に比べて格段に大きいために発生する。すなわち、層間絶縁膜3上のTiNを除去する際、TiNよりも研磨速度の大きいCu層の研磨が過剰に進行し、これによりディッシングが発生するのである。不要なTiNを完全に除去するためにはある程度のオーバーエッチングを行う必要があるため、程度の差はあってもディッシングは多くの場合に発生する。特に導電層の長さ（配線長）が長い場合、ディッシングの程度は著しくなる。

【0014】このようなディッシングが発生すると、凹み部分に吸着した不純物が、その後の洗浄で除去されにくくなる。

【0015】また、ディッシングの発生によりバリアと埋め込み導電膜との境界部において段差が生じることがある（図9拡大図）。この段差部には、パーティクルや金属等の不純物が吸着しやすい上、いったんこの部分に吸着した不純物は、その後の洗浄で除去しにくくなる。

【0016】このように、金属配線層または接続孔を有する基板に対してCMPを行う場合、ディッシングの発生に起因して、パーティクルや金属不純物の除去が特に困難となる。すなわち、金属膜の凹んだ部分やバリア膜との境界の段差の部分に吸着した不純物は、従来用いられてきた酸洗浄では除去されず、高速回転のブラシで洗浄するブラシ洗浄等の物理的洗浄を併用したとしても、凹んだ部分に対してブラシのせん断力が十分に及ばず、

充分な除去効果は得られない。

【0017】一方、特開平10-72594号公報記載の洗浄方法は、アミノポリカルボン酸類等の錯化剤を用いることにより金属不純物の除去効果を高めている。しかしこの洗浄方法は、現在益々高まっている基板洗浄に対する要求水準に対し、必ずしも充分な洗浄効果を得ることはできない。特に、CMPプロセス後のディッシング部分に付着した金属不純物を除去することは困難である。

10 【0018】上述したように、金属配線等の形成された基板を洗浄する場合、金属露出部を有すること、この金属露出部にディッシングが発生することに起因して、金属配線等が形成されていない基板を洗浄する場合と異なる課題が存在する。

【0019】また、金属配線等の形成された基板を洗浄する場合、前述したRCA洗浄のように、第一の工程（アルカリ洗浄）でパーティクルを除去し第二の工程（酸洗浄）で金属不純物を除去することが一般的に行われる。この場合、金属領域にピットが発生するため、金属配線等が形成されていない基板を洗浄する場合と異なる新たな課題が生じる。

【0020】これらの課題に対し、従来のRCA洗浄や特開平10-72594号公報記載の洗浄は充分な解決手段を提供するものではない。さらに、特開平8-187475号公報記載の洗浄方法は、金属露出部を有しない基板の洗浄方法であって、解決すべき課題の異なる金属露出部を有する基板の洗浄方法に対して何ら解決手段を教示するものではない。

30 【0021】そこで本発明は、表面に金属材料および半導体材料が露出した基板におけるパーティクルや金属不純物、特に金属領域表面に吸着した金属不純物を効果的に除去し、従来にない高水準の清浄度を実現する基板洗浄方法を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明によれば、表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を研磨液によって化学的機械的研磨処理をした後、該基板を洗浄する基板洗浄方法であって、（A）アンモニア水または電解カソード水を含む第一の洗浄液により基板を洗浄する第一の工程と、（B）第一の工程の後、（a）前記金属材料の酸化物または前記研磨液に含まれる金属の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、および（b）アニオン系またはカチオン系の第一の界面活性剤を含む第二の洗浄液により基板を洗浄する第二の工程とを有することを特徴とする基板洗浄方法、が提供される。

【0023】また本発明によれば、表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を洗浄する際に用いられる基板洗浄液であって、（a）前記金属材料の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、および（b）アニオン

系またはカチオン系の界面活性剤を含むことを特徴とする基板洗浄液が提供される。

【0024】また本発明によれば、表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を研磨液によって化学的機械的研磨処理をした後、洗浄する際に用いられる基板洗浄液であって、(a) 前記金属材料の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、(b) アニオン系またはカチオン系の界面活性剤、および(c) 化学的機械的研磨処理した後、前記表面に残留する金属不純物と錯体を形成しやすい第二の錯化剤を添加したことを特徴とする基板洗浄液が提供される。

【0025】本発明の基板洗浄方法における第二の洗浄液および本発明の基板洗浄液は、アニオン系またはカチオン系の界面活性剤を含む。この界面活性剤は、基板表面を親水性にして金属不純物が基板表面から脱離しやすくするとともに、いったん脱離した金属不純物が再度基板に付着することを防止する機能を有する。さらに本発明の基板洗浄方法における第二の洗浄液および本発明の基板洗浄液は、金属材料と錯体を形成しやすい第一の錯化剤を含んでいる。この錯化剤は、金属不純物が基板表面から脱離しやすくする機能を有し、特に金属領域に付着した金属不純物に対して有効に働く。上記錯化剤は特に金属に対して吸着しやすいからである。特に、アルカリ処理により金属領域に発生したピットに吸着した金属不純物を、効率的に除去することができる。さらに、溝や孔の埋め込み金属部に表面の開口した「す」が生じた場合、「す」の内部の金属不純物を除去を容易にし、再付着を効果的に防止することができる。本発明で用いられる界面活性剤はピットやディッシング、あるいは「す」の生じた箇所の表面を適度な親水性にし、カルボン酸類や錯化剤との相乗効果により金属不純物の脱離を促すからである。また上記界面活性剤は、脱離した金属不純物の表面を覆うため、金属領域に再付着することを防止するからである。

【0026】上記界面活性剤は、上記錯化剤と組み合わせて用いた場合に高い洗浄効果が得られる。上記界面活性剤を単独で用いて洗浄を行っても十分な洗浄効果は得られず、金属領域に付着した金属不純物を除去することは困難である。

【0027】なお、従来技術の項で説明したように、シリコン基板の洗浄に際し界面活性剤を用いる技術は従来から知られている。これに対し本発明は、界面活性剤と錯化剤とを組み合わせ用い、これを金属材料の露出面を有する基板の洗浄に対して適用する点が特徴の一つとなっている。これにより、金属領域上に付着した金属不純物に対し、界面活性剤や錯化剤を単独で使用した場合には得られない優れた除去作用が発揮される。この界面活性剤と錯化剤の組み合わせによる金属不純物除去作用は、特に、アルカリによる第一の洗浄に起因するピット

に付着した金属不純物や、CMP工程で生じたディッシング部分に付着した金属不純物に対し、顕著な除去効果を発揮する。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明において、アニオン系またはカチオン系の界面活性剤が用いられる。アニオン系界面活性剤としては、カルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型等の界面活性剤をいう。すなわち、 $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 基、または $-OSO_3H$ 基を有する酸、またはこれらの塩が用いられる。塩を用いる場合は、洗浄対象となる半導体装置の品質へ与える悪影響の少ないアンモニウム塩や、第一、第二、または第三アミン塩が好ましい。

【0029】アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、 $C_{12}H_{25}PhO(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、 $(Ph$ はフェニレン基)およびこれらのアンモニウム塩、およびこれらの第一、第二、または第三アミン塩が挙げられる。上記界面活性剤のうち、特に金属領域に付着した金属不純物除去効果の高い硫酸エステルのアンモニウム塩およびこれらの第一、第二、または第三アミン塩が好ましい。

【0030】一方、カチオン系界面活性剤としては、例えば $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ 、 $C_{12}H_{25}N(C_2H_5)(CH_3)_2Br$ 等が挙げられる。

【0031】本発明において、アニオン系またはカチオン系の界面活性剤の使用量は界面活性剤の種類に応じて適宜選択されるが、基板洗浄液に対し重量基準で、好ましくは1~1,000ppm、より好ましくは10~500ppmとする。添加量が少なすぎると十分な洗浄効果が得られないことがある。添加量が多すぎると廃液処理が困難になる場合がある。

【0032】本発明の基板洗浄方法において、第一の工程で用いられる第一の洗浄液は、アニオン系またはカチオン系の界面活性剤を含むことが好ましい。このようにすることによって第一の工程においてパーティクルをより効果的に除去することができる。さらに、第一の工程で上記界面活性剤を用いれば、第二の工程の前の段階で基板表面を適度な親水性に調整することができ、第二の工程において金属不純物をより効果的に除去することができる。この場合、界面活性剤としては上述したものと同様のものを用いることができる。なお後述する実施形態では、第一の工程と第二の工程で、同種の界面活性剤を用いた例を示すが、同種に限定されるものではなく、洗浄液と相性がよい界面活性剤を選択することが望ましい。例えば、洗浄液がアンモニア系であればアンモニア系と相性のよい界面活性剤を選択し、シュウ酸を含む洗浄液であればシュウ酸と相性のよい界面活性剤を選択することが好ましい。このようにすることによって金属不純物の除去効率を高めることができる。

【0033】本発明において、カルボン酸類とは、カルボン酸およびその塩のことをいう。このうち、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸およびこれらの塩からなる群から選ばれる一または二以上の化合物であることが好ましい。

【0034】本発明において、「金属材料」とは、埋め込み配線や層間接続孔に埋め込まれる金属材料等をいう。たとえばタングステン、銅、アルミニウム等を用いることができる。

【0035】本発明において洗浄の対象となる「基板」とは、金属材料および半導体材料が露出した表面を有する基板をいう。たとえば、シリコンをはじめとする半導体材料等からなる基板の上にシリコン酸化膜などの絶縁膜や金属膜などが形成されたものをいう。このうち、半導体材料からなる層間絶縁膜を備え、この層間絶縁膜中に金属材料の埋め込まれた溝または孔が設けられた構成の基板であることが好ましい。このような構成の基板を用いた場合、前述のピットの発生等により金属不純物の除去が困難となり、本発明の効果が一層顕著に発揮される。また、溝または孔の内面にバリア膜が設けられ、バリア膜上に金属材料からなる膜が形成された構成の基板とした場合、特にCMP処理された基板の場合、ディッシングによる金属不純物の除去が困難となり本発明の効果がより一層顕著に発揮される。

【0036】以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。なお、これ以後の説明において、「ppm」とは、特にことわりがない限り、洗浄液に対する重量基準の値を示す。

【0037】（第1の実施形態）本実施形態における洗浄対象のウエハの状態を図3に示す。このウエハは、SiO₂からなる配線溝の設けられた層間絶縁膜3を備えている。この配線溝中にバリア膜2を介してCu配線1が設けられている。図3は、メッキまたはCVDでCu成膜し、CMP（化学的機械的研磨）処理を施した後、パーティクルの除去を行った状態を示す。

【0038】層間絶縁膜3には従来から用いられてきているSi酸化膜の他に、デバイスをより高速化するため、層間絶縁膜3の静電容量Cを低減することのできる低誘電率の膜素材を利用することができる。これらは比誘電率が従来のSi酸化膜（ $k=3.9\sim 4.2$ ）より低い（ $k=1.8$ から高いものでも $k=3.5$ ）。利用可能な例を挙げれば、ベンゾシクロブテン（BCB）膜、パリレン（Parylene）-N膜、サイトップ（CYTOP）膜などの有機膜、ゼロゲル（Xerogel）膜、HSQ（Hydrogen Silsesquioxane）膜などの無機膜、HMO（Hydrogen peroxide（H₂O₂）/Methylsilane-based CVD）膜などの有機無機複合膜がある。そのなかでも、HSQ膜（ $k=2.8\sim 3.2$ ）は性能がより安定し、好適に用いられる。

【0039】バリア膜2にはTa、TiNなどが好適に用いられ、PVD、CVD等の方法によって膜堆積され

る。膜2の形成後、Cuが埋設される。このとき、CVD、PVD、メッキ等の方法が用いられる。Cu埋設後、余分のCu膜およびバリア膜2を、層間絶縁膜3が露出するまで研磨粒子7aと酸化剤を含む研磨剤で化学的機械的研磨、すなわちCMPを行なうことで、Cu層同士が表面において層間絶縁膜により絶縁され、Cu配線1が形成される。

【0040】Cu露出部を有する基板を対象とするCMPプロセス（以下、「Cu-CMP」と略記する）では、酸化剤、例えば過酸化水素水や硝酸鉄などを含んだ溶液にアルミナ粒子を加えた溶液が研磨剤として使用されている場合が多く、この場合CMP後のウエハ表面にはアルミナ粒子7a、7b（30、000個/wafer以上）が残留する。そして、CMPで削られたCuが過酸化水素水で酸化されてCuO₂（以下、Cu粒子と呼ぶ）となり、ウエハ表面には 10^{12} atoms/cm²以上のCu粒子6aが見られ、研磨液にK、Feが含まれる場合にはFe、K汚染も生じる。ウエハ裏面には、Cu成膜時にCu膜が付着して 10^{14} atoms/cm²以上のCu粒子6bまたはCu膜5が存在する。これらのパーティクル汚染および金属汚染を、Cu配線にダメージを与えることなく洗浄することが求められる。

【0041】ウエハに付着している研磨剤由来の残存アルミナ粒子は、ブラシ洗浄でも除去はできる。一方、Cuをはじめとする他の金属汚染成分の除去は化学的方法によらなければならない。さらに、このときCu配線部分を損傷してはならない。したがって、この両者はそれぞれ別々の段階を踏むことが望ましい。そこで本実施形態では、アンモニア水を用いた洗浄によりアルミナ粒子等のパーティクルを除去する第一の工程と、カルボン酸類およびアニオン系界面活性剤を含む洗浄液により金属不純物を除去する第二の工程とを含む洗浄方法とし、Cu配線部分に損傷を与えることなく金属不純物等を効果的に除去している。

【0042】まず第一の工程による残存アルミナ粒子等のパーティクルの除去について述べる。第一の工程では、脱離した粒子の再付着を抑制するため、ウエハと粒子の表面電位を同符号にし両者を電氣的に反発させることが好ましい。この観点から、第一の工程にはアンモニア水等を含む第一の洗浄液が用いられる。このような洗浄液を用いることにより、ウエハと粒子表面電位をともに同符号にし、両者を電氣的に反発させて粒子の再付着を抑制することができる。さらに、アニオン系またはカチオン系の界面活性剤を第一の洗浄液に添加すれば、ウエハと粒子表面電位を同符号にした際の電氣的反発をより大きくすることができ、粒子の再付着抑制効果をより高めることができる。この場合、界面活性剤の添加量は1～1,000ppmとすることが好ましい。

【0043】第一の洗浄液としてアンモニア水が好ましく用いられる。半導体材料表面に汚染を引き起こすこと

が少ないからである。ここで、Cuは高濃度のアンモニア水と容易に錯体を形成して溶解するため、アンモニア水の濃度を0.0001~0.5重量%の範囲とすることが好ましく、0.0005~0.01重量%の範囲とすることがより好ましい。濃度が薄すぎると洗浄効果が得られず、逆に濃度が濃すぎるとCu表面が荒れてしまい半導体素子の性能を劣化させる要因になる。なお、金属材料がWであるときは、0.0001~5重量%の範囲まで可能である。

【0044】第一の洗浄液には、アンモニア水の代わりに電解カソード水を用いることもできる。電解カソード水とは、純水またはアンモニウムイオンを少量(0.5重量%以下)含む水を電気分解した際に、陰極側に生成される液のことをいう。電解カソード水を得るための生成装置として二槽式電気分解方式の装置が一般的に使用される(1985年発行の電気化学便覧第4版のp.277等)。純水を電気分解する場合は、これを改良した特殊な装置が使われる。電解カソード水の原水、すなわち純水またはアンモニウムイオンを少量(0.5重量%以下)含む水は各電解槽に送られ、そこで直流電圧を印加することで電気分解される。陰極側から得られる電解カソード水は中性~弱アルカリ性でありながら、陰極で発生する活性水素により高い還元性を有するため、Cu膜をエッチングすることなく、しかも高濃度のアンモニア水と同等に、ウエハと粒子の表面電位とともに負電位として再付着を抑制することができる。

【0045】また、第一の洗浄液には、上述したアンモニア水、電解カソード水のほか、水素溶存液を用いることができる。水素溶存液とは、純水またはアンモニウムイオンを少量(0.5重量%以下)含む水に水素を溶存させた水溶液をいう。水素を溶存させる方法としては、バブリングなどが用いられる。

【0046】第一の洗浄液に電解カソード水や水素溶存液を用いた場合、これらの酸化還元電位は、塩化銀を参照電極としたとき、好ましくは-1.000~-300mV、より好ましくは-800~-600mVとする。また、電解カソード水および水素溶存液に含まれるアンモニア濃度は、好ましくは0.0005~0.01%であり、水素溶存量は好ましくは0.1~10ppmである。

【0047】なお、層間絶縁膜3としてSOG膜等の低誘電率膜を用いる場合は、アンモニア水によるエッチングや性能低下のおそれがある。このため、この場合に用いる洗浄液としては純水電解カソード水もしくは水素溶存液が好ましい。

【0048】次に本実施形態の第二の工程による洗浄について述べる。第二の工程は、(a)金属材料の酸化物とキレート錯体を形成しやすい第一の錯化剤、および

(b)アニオン系またはカチオン系の界面活性剤、および(c)化学的機械的研磨処理をした後、その表面に残

留する金属材料と錯体を形成しやすい第二の錯化剤を含む第二の洗浄液を用いる。洗浄方法は、スピン洗浄が好ましいが、ブラシによる機械的な洗浄を用いても良い。

【0049】第一の錯化剤として、カルボン酸類、たとえばシュウ酸を用いることができる。シュウ酸は、Cu-CMPで生成したCu粒子(CuO₂)と効果的にキレート錯体を形成する能力を有する。一方、Cu膜は金属結合しているため錯体を形成しにくくエッチングされない。バリア膜であるTiN、Ta、Ta₂N、TaSiNはシュウ酸と錯体を形成しないためエッチングされることはない。したがって、Cu配線とバリア膜をエッチング(劣化)することなく、選択的に表面に残留するCu粒子を除去することができる。

【0050】ところが銅配線上に付着したCu粒子は、シュウ酸の有するエッチング作用のみでは充分に除去できない。そこで本実施形態ではアニオン系またはカチオン系の界面活性剤を用いている。この界面活性剤を用いることにより、銅配線表面を適度な親水性に保ち、この上に付着したCu粒子の脱離を促進することができる。また、本実施形態のように、バリア膜2としてTaやTiNを用いた場合、TaやTiNとCuのCMP研磨速度の差に起因してCu配線1にディッシングが生じることが多い。このディッシングが発生した部分に付着したCu粒子は、一般に除去が困難であるが、本実施形態では上記のように界面活性剤を用いているので、Cu粒子等を容易に除去することができる。また、CMPに用いる研磨液(スラリー)やウエハ表面の形成物によっては、CMP後にウエハ表面にK、Ca、Ti、Cu、Znなどの金属不純物が残留することがある。これらの金属は第一の錯化剤とキレート錯体を形成するとは限らない。このため本実施形態では、第一の錯化剤とは別に、CMP後、表面に残留する金属不純物と錯体を形成しやすい第二の錯化剤を添加している。第二の錯化剤は、としては、ポリアミノカルボン酸類、またはフッ化アンモニウムが好ましく用いられる。ポリアミノカルボン酸類としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N,N',N'-トリ酢酸(EDTA-OH)等の化合物、またはこれらの塩が好ましい。半導体装置の製造には、特性に悪影響を及ぼさない塩が好ましく、特にアンモニウム塩のように金属を含まない塩が好ましい。第二の錯化剤の含有率は、基板洗浄液に対して好ましくは1~10,000ppm、より好ましくは10~1,000ppmとする。この濃度が薄すぎると十分なキレート効果が得られず、逆に濃すぎると基板表面に有機物が残存して半導体素子の性能を劣化させる要因になったり、廃液の処理に費用がかかる。

【0051】第二の錯化剤を用いることにより、化学的機械的研磨処理をした後、ウエハ表面に残留する金属不純物を除去することができ、前述の界面活性剤との相乗作用により、金属不純物が再度基板に付着することを防止できる。

【0052】本実施形態に示した洗浄プロセスを用いることで、ウエハ表面のCu配線やバリア(TiN、Ta、Ta₂N、TaSiN等)にダメージを与えることなく、研磨粒子およびCu等の金属汚染を効果的に除去することができる。

【0053】(第2の実施形態)本実施形態における洗浄対象のウエハの状態を図4に示す。このウエハは、Si基板4上に層間絶縁膜3を備えている。層間絶縁膜3にはSiO₂のほか、HSQ膜等のSOG膜を用いることができる。この層間絶縁膜3中には、Al、Cuからなる配線膜12が形成されており、これと接するように、バリア膜11およびWプラグ10が形成されている。図4は、CVD、スパッタ等によりW(タングステン)成膜し、CMP処理を施した後、パーティクル除去を行なった状態を示す。

【0054】W-CMPでは、過酸化水素水と硝酸Feを含む酸化剤の混合溶液にシリカ粒子を加えた溶液が研磨剤として使用されている場合が多く、CMP後のウエハ表面には研磨粒子(シリカ粒子)9a、9bが30、000個/wafer以上、残留する。そして、ウエハ表面には10¹²atoms/cm²以上のFe汚染8aが生じる。さらに研磨液によってはK、Cu、Ca、Ti、Zn等の汚染8bも生じる。これらのパーティクルによる汚染、および金属不純物による汚染を、Wプラグ、W配線にダメージを与えることなく洗浄することが求められる。

【0055】次に本実施形態の洗浄処理のプロセスについて説明する。基本プロセスは、Cu-CMP後の洗浄処理と同様である。

【0056】第一の工程では、パーティクルを除去するため、アンモニア水(0.000、1~5重量%)、電解カソード水または水素溶存液(アンモニア濃度:0~5重量%)を用いてブラシによる洗浄を施す。ここで、洗浄液にアニオン系またはカチオン系の界面活性剤を添加すれば、ウエハと粒子表面電位の電氣的反発をより大きくすることができ、粒子の再付着抑制効果をさらに高めることができる。界面活性剤の添加量は1~1,000ppmとすることが好ましい。

【0057】第二の工程は、(a)研磨液に含まれる金属の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、および(b)アニオン系またはカチオン系の界面活性剤を含む第二の洗浄液を用いる。洗浄方法は、スピン洗浄が好ましいが、ブラシによる機械的な洗浄を用いても良い。

【0058】第一の錯化剤として、カルボン酸類、たとえばシュウ酸水溶液(0.01~5重量%)を用いることができる。あるいは、シュウ酸、シュウ酸アンモニウ

ム、ポリアミノカルボン酸類の少なくとも1つを含有する薬液でも良い。

【0059】W-CMPでは研磨液に硝酸Feを含むものが多用されているため、10¹²atoms/cm²以上のFe汚染を効果的に除去する必要がある。Si酸化膜表面に残留するFeはFeO₃の形になっている。このため洗浄液にシュウ酸を使用すれば、そのキレート効果によって錯体が形成され、Feを一定程度除去することができる。

【0060】ところがWプラグ上に付着した研磨粒子やFe粒子は、上記カルボン酸類のみでは充分に除去できないことがある。そこで本実施形態ではアニオン系またはカチオン系の界面活性剤を用いている。この界面活性剤を用いることにより、Wプラグ表面を適度な親水性に保ち、この上に付着した金属不純物の脱離を促進することができる。また、本実施形態のように、バリア膜2としてTaやTiNを用い埋め込み導電膜としてWを用いた場合、TaやTiNとWのCMP研磨速度の差に起因してWプラグ10上にディッシングが生じることが多い。このディッシングが発生した部分に付着した金属不純物は一般に除去が困難であるが、本実施形態によれば容易に除去することができる。また、CMPに用いる研磨液(スラリー)やウエハ表面の形成物によっては、CMP後にウエハ表面にK、Ca、Ti、Cu、Znなどの金属不純物が残留することがある。これらの金属は第一の錯化剤とキレート錯体を形成するとは限らない。このため第1の実施形態と同様、第一の錯化剤とは別の第二の錯化剤を添加してもよい。第二の錯化剤の種類と含有率は、第1の実施形態と同じである。

【0061】本実施形態の洗浄プロセスを用いることで、WプラグやW配線とバリア(TiN、Ti)にダメージを与えることなく、研磨粒子およびFeをはじめとする金属汚染を効果的に除去できる。

【0062】(第3の実施形態)本実施形態はCu配線を有するウエハのCMP後の洗浄の例である。本実施形態のシーケンス・フローを図1を参照して説明する。

【0063】Cu-CMP後のウエハは、洗浄装置のローダで乾燥しないように水中保管する。ウエハが乾燥すると研磨粒子が除去しにくくなるためである。また、ローダの水は常に新しい純水が供給されることが好ましい。これは、ウエハ上に付着している酸化剤が水中に溶出し、配線Cuを腐食するおそれがあるためである。したがって、水中保管の他に、シャワーで常にウエハを濡らす保管方式を採用してもよい。

【0064】また、CuはW等比べて腐食しやすいため、CMP後のウエハは速やかに洗浄処理できることが好ましく、CMP装置と洗浄装置はインライン化されていることが望ましい。

【0065】洗浄処理は、図2に示すように2段に分けて行なう。

【0066】第一の工程では、アンモニア水（例えば 0.001 重量%）にアニオン系またはカチオン系の界面活性剤（例えば 100 ppm）を添加した第一の洗浄液を用い、20 sec～60 sec のブラシ洗浄処理をウエハ両面に対して施す。第一の洗浄液に上記界面活性剤を添加しているため、ウエハとアルミナ粒子の表面が同符号に帯電する。このため、電氣的反発によりアルミナ粒子の基板への再付着が抑制される。なお、界面活性剤の添加量は 1～1,000 ppm とすることが好ましい。

【0067】第一の工程で用いられるブラシは、図 2 に示すようなロール式ブラシやディスク式ブラシを用いることができる。アンモニア水の供給方法としては、ブラシの上に滴下する方法や、ブラシ近傍のウエハ上に滴下する方法を用いることができる。ブラシ内部に供給する方法でも良い。洗浄液にはアンモニア水の代わりに電解カソード水を用いても良い。例えば、純水を電気分解することによって得られる pH が 7.0 で酸化還元電位が -650 mV（参照電極：AgCl）の純水電解カソード水を用いる。あるいは、微量のアンモニア水を電気分解して得られた pH が 8.2 で酸化還元電位が -770 mV のアンモニア添加の電解カソード水を用いてもよい。また、純水または希アンモニア水に水素をバブリング法により溶存させた水素水溶液を用いてもよい。

【0068】第一の工程終了後、純水によるリンスを 5 sec～20 sec 行ない、ウエハ両面に付着した洗浄液を除去する。

【0069】第二の工程では表面の金属汚染を除去するためにシュウ酸（例えば 0.5%）および、アニオン系またはカチオン系の界面活性剤（例えば 100 ppm）を含む第二の洗浄液によるスピン洗浄を施す。スピン洗浄の洗浄時間は 15 sec～30 sec 程度で、この処理後に純水リンスを 10 sec～30 sec 行なう。なお、ウエハ裏面を FPM（例えば HF：H₂O₂：H₂O＝1：1：100）により洗浄して Cu 粒子や余分な Cu 膜を除去してもよい。

【0070】その後、ウエハをスピン乾燥して洗浄処理を終了する。

【0071】本実施形態において、薬液による洗浄時間とリンス時間の合計を第一の工程と第二の工程とではほぼ同じになるように設定すれば、待ち時間を少なくし、洗浄効率を向上することができる。

【0072】本実施形態において、第一の工程（アルカリ雰囲気）と第二の工程（酸雰囲気）の洗浄室は完全に分離することが望ましい。塩の発生を防止するためである。

【0073】以上、Cu-CMP 後洗浄を例に述べたが、W-CMP の場合も基本シーケンスは同等である。

【0074】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に示すが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものでは

ない。なお実施例および比較例において、「重量%」とは、特にことわりがない限り洗浄液全体の重量を 100%としたときの値を示す。

【0075】実施例 1

（基板の作製）本実施例の洗浄方法の対象となる基板を図 5 のようにして作製した。まずはじめに、シリコン基板 4 上に SiO₂ からなる層間絶縁膜 3 をプラズマ CVD 法により形成した。膜厚は 500 nm とした。ついで層間絶縁膜 3 の所定箇所に埋め込み配線用の溝 20 をエッチングにより形成した（図 5（a））。

【0076】つづいて TiN からなるバリア膜 2 を 80 nm、スパッタリング法により 150℃にて成膜した（図 5（b））。

【0077】このバリア膜 2 の上に、全面に Cu からなる導電膜を 500 nm、CVD 法により 450℃にて成膜し、その後、CMP により平坦化を行い Cu 配線 1 を形成した（図 5（c））。

（基板の洗浄）CMP 後のウエハを水中に入れ、洗浄装置のローダによる乾燥を防いだ上で、インラインで速やかに洗浄処理を行なった。

【0078】洗浄処理は、図 2 に示すように 2 段に分けて行なった。

【0079】第一の洗浄では、アンモニア水（0.001 重量%）およびドデシルスルホン酸アンモニウム（200 ppm）を含む第一の洗浄液を用い、20 sec～60 sec のブラシ洗浄処理をウエハ両面に対して施した。ブラシは、図 2 に示すようなロール式ブラシを用いた。この洗浄によりアルミナ粒子が除去される。

【0080】次いで純水によるリンスを 5 sec～20 sec 行い、ウエハ両面のアンモニアを除去した。

【0081】第二の洗浄では、シュウ酸（0.5 重量%）およびドデシルスルホン酸アンモニウム（200 ppm）を含む第二の洗浄液を用い、スピン洗浄を施した。洗浄時間は 15 sec～30 sec 程度とした。この洗浄によりウエハ表面の金属汚染が除去される。この処理後に純水リンスを 10 sec～30 sec 行なった。つづいてウエハをスピン乾燥し、洗浄処理を終了した。

【0082】なお、本実施例においては第一の洗浄（アルカリ雰囲気）と第二の洗浄（酸雰囲気）の洗浄室は塩の発生を防止するため完全に分離した。

【0083】比較例 1

洗浄の対象となる基板を実施例 1 と同様にして作製した。この基板に対して、第一の洗浄液および第二の洗浄液に界面活性剤を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして洗浄を行った。すなわち、本比較例では、第一の洗浄液をアンモニア水（0.001 重量%）とし、第二の洗浄液をシュウ酸の 0.5 重量%水溶液とした。

【0084】実施例 1、比較例 1 の洗浄を行った後のウエハ表面の状態を表 1 に示す。パーティクルは、レーザー反射型粒子測定装置で粒子サイズおよび粒子数を測定

した。金属不純物の濃度は、TXRF（全反射蛍光X線）分析装置にて測定した。測定するパーティクルの粒子サイズは0.2 μm以上を測定した。実際の製品では20個/8インチウエハ以下にすることが求められてい*

表1

	パーティクル (個/8インチウエハ)	金属不純物 (atoms/cm ²)		
		K	Fe	Cu
洗浄前	>30,000	2×10^{12}	5×10^{13}	7×10^{12}
実施例1	15	1×10^{10}	$<1 \times 10^{10}$	1×10^{10}
比較例1	150	1×10^{11}	6×10^{10}	8×10^{10}

【0086】表に示した結果から、実施例1の方法によれば、パーティクルおよび金属不純物が効果的に除去されることがわかる。

【0087】実施例2

（基板の作製）本実施例の洗浄方法の対象となる基板を図6のようにして作製した。まずはじめに、シリコンウエハ4上にSiO₂からなる層間絶縁膜3および配線膜12を形成し、層間絶縁膜3の所定箇所に層間接続孔21を設けた（図6（a））。

【0088】つづいてTiNからなるバリア膜11を80nm、スパッタリング法により150℃にて成膜した（図6（b））。

【0089】このバリア膜11の上に、全面にWからなる導電膜を500nm、CVD法により450℃にて成膜し、その後、CMPにより平坦化を行いWプラグ10を形成した（図6（c））。

（基板の洗浄）CMP後のウエハを水中に入れ、洗浄装置のロードによる乾燥を防いだ上で、インラインで速やかに洗浄処理を行なった。

【0090】洗浄処理は、図2に示すように2段に分けて行なった。

【0091】第一の工程では、アンモニア水（0.001重量%）およびドデシルスルホン酸アンモニウム（400ppm）を含む第一の洗浄液を用い、20sec～60secのブラシ洗浄処理をウエハ両面に対して施した。ブラシは、図2に示すようなロール式ブラシを用いた。この洗浄によりアルミナ粒子が除去される。

【0092】次いで純水によるリンスを5sec～20sec行い、ウエハ両面のアンモニアを除去した。

【0093】第二の工程では、シュウ酸（0.5重量%）およびドデシルスルホン酸アンモニウム（400ppm）を含む第二の洗浄液を用い、スピン洗浄を施した。裏面はFPM（HF：H₂O₂：H₂O＝1：1：10）でCu粒子ならびに余分なCu膜を除去した。洗浄時間は15sec～30sec程度とした。この洗浄によりウエハ表面の金属不純物による汚染が除去される。この処理後に純水リンスを10sec～30sec行なった。つづいてウエハをスピン乾燥し、洗浄処理を終了した。

*る。

【0085】

【表1】

※【0094】なお、本実施例においては第一の洗浄（アルカリ雰囲気）と第二の洗浄（酸雰囲気）の洗浄室は塩の発生を防止するため完全に分離した。

【0095】比較例2

洗浄の対象となる基板を実施例1と同様にして作製した。この基板に対して、第一の洗浄液および第二の洗浄液に界面活性剤を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして洗浄を行った。すなわち、本比較例では、第一の洗浄液をアンモニア水（0.001重量%）とし、第二の洗浄液をシュウ酸の0.5重量%水溶液とした。

【0096】実施例2および比較例2について、工程別に洗浄効果を比較した結果を図7、8に示す。図7は第一の工程を終了した後のウエハ表面の汚染度を評価した結果を示す図である。図8は第二の工程を終了した後のウエハ表面の汚染度を評価した結果を示す図である。第一の工程、第二の工程ともに、実施例2の方法によれば、より優れた洗浄効果が得られることが示された。

【0097】

30 【発明の効果】以上説明したように、本発明の基板洗浄方法は、アンモニア水等による洗浄の後、（a）金属材料の酸化物または前記研磨液に含まれる金属の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、および（b）アニオン系またはカチオン系の界面活性剤を含む洗浄液による洗浄を行う。このため、表面に金属材料および半導体材料が露出した基板におけるパーティクルや金属の汚染、特に金属表面に吸着した金属不純物が効果的に除去される。これにより従来技術では得られなかった高水準の洗浄を実現することができる。

40 【0098】また本発明の基板洗浄液は、（a）金属材料の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤および（b）アニオン系またはカチオン系の界面活性剤を含んでいるため、特に、表面に金属材料および半導体材料が露出した基板の洗浄に適用した場合、優れた洗浄効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る基板洗浄方法の一例のシーケンス・フローを示す図である。

【図2】本発明の基板洗浄方法を説明するための模式図である。

【図3】本発明の基板洗浄方法の対象となるウエハ表面状態を説明するため図である。

【図4】本発明の基板洗浄方法の対象となるウエハ表面状態を説明するため図である。

【図5】本発明の基板洗浄方法の対象となる基板の作製方法を説明するため図である。

【図6】本発明の基板洗浄方法の対象となる基板の作製方法を説明するため図である。

【図7】本発明に係る基板洗浄方法の第一の工程後のウエハ表面の残留パーティクルの総数を示すグラフである。

【図8】本発明に係る基板洗浄方法の第二の工程後のウエハ表面の金属汚染（残留金属不純物）濃度を示すグラフである。

【図9】CMP後にディッシングが発生した状態を説明するための基板断面図である。

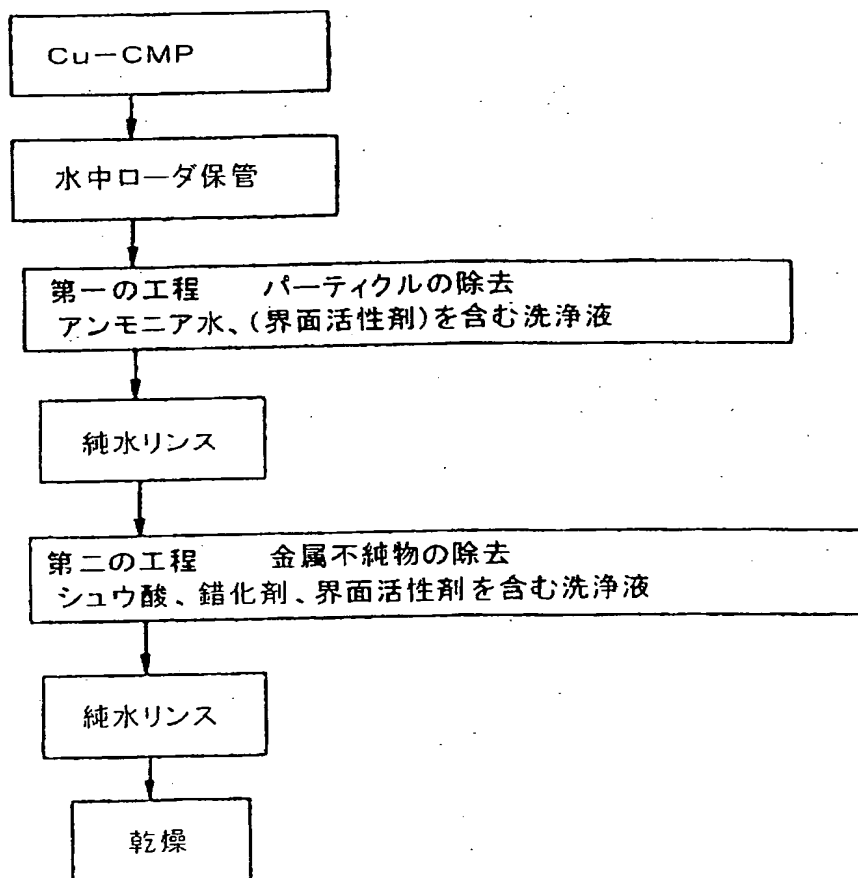
【符号の説明】

- 1 Cu配線
- 2 バリア膜
- 3 層間酸化膜

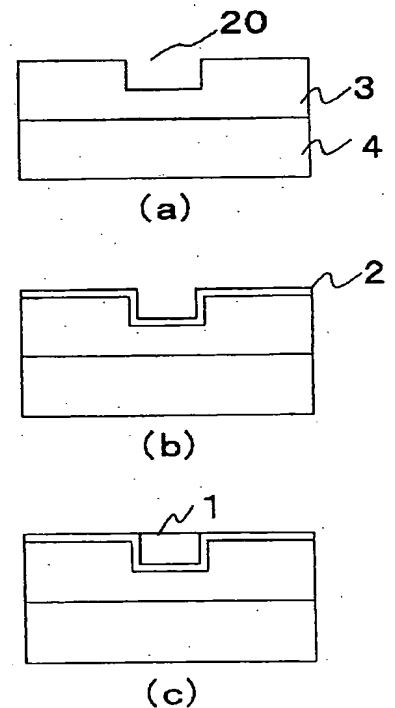
- * 4 Si基板
- 5 付着Cu膜
- 6 a Cu汚染
- 6 b Cu汚染
- 7 a 研磨粒子
- 7 b 研磨粒子
- 8 a Fe汚染
- 8 b Cu汚染
- 9 a 研磨粒子
- 9 b 研磨粒子
- 10 Wプラグ
- 11 バリア膜
- 12 配線膜
- 13 ウエハ
- 14 a ブラシ（ウエハ表面用）
- 14 b ブラシ（ウエハ裏面用）
- 20 溝
- 21 接続孔
- 23 ディッシング

* 20

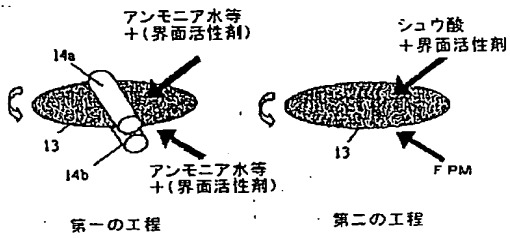
【図1】



【図5】

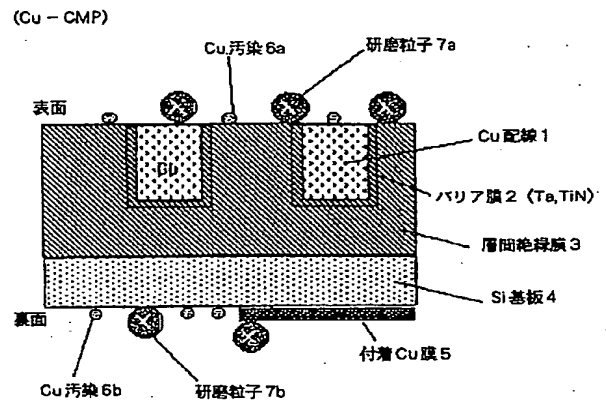


【図2】

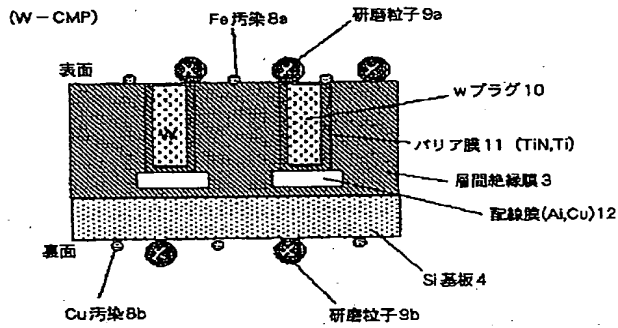


13 ウエハ
14a ブラシ
14b ブラシ

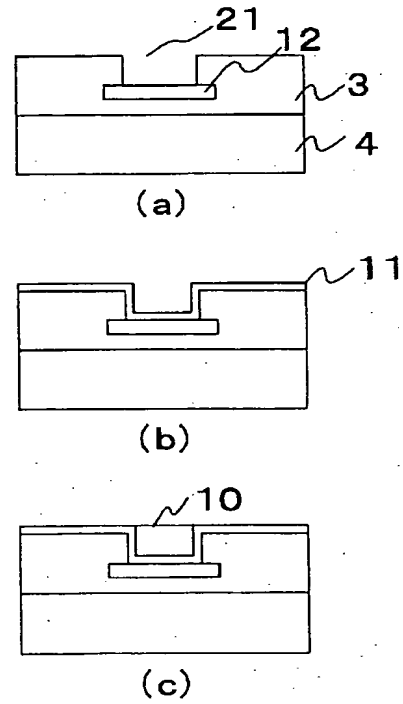
【図3】



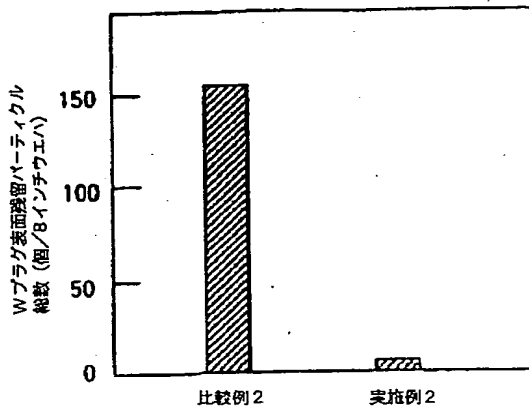
【図4】



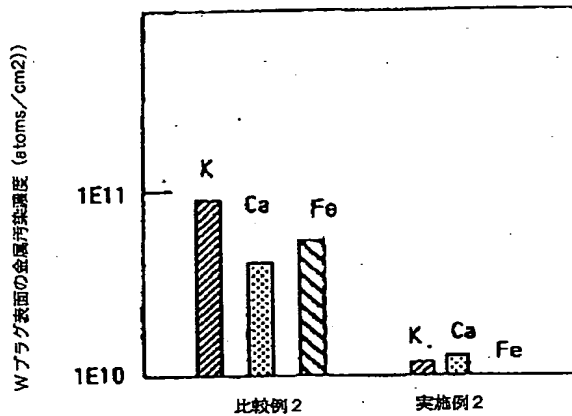
【図6】



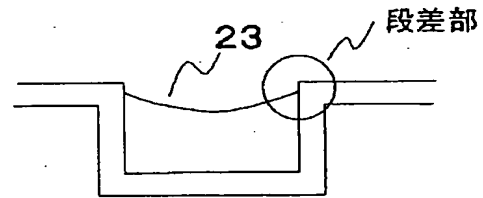
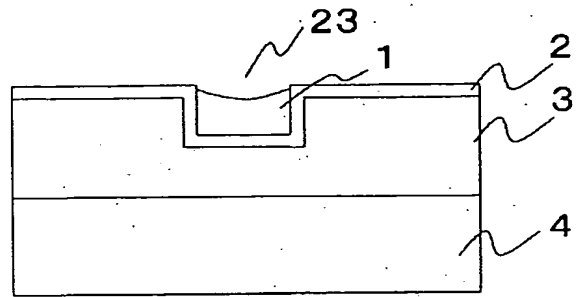
【図7】



【図 8】



【図 9】



ディッシング部の拡大図

【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 8 月 23 日 (1999. 8. 23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を研磨液によって化学的機械的研磨処理をした後、該基板を洗浄する基板洗浄方法であって、(A) アンモニア水または電解カソード水を含む第一の洗浄液により基板を洗浄する第一の工程と、(B) 第一の工程の後、(a) 前記金属材料の酸化物または前記研磨液に含まれる金属の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、および (b) アニオン系またはカチオン系の第一の界面活性剤を含む第二の洗浄液により基板を洗浄する第二の工程とを有することを特徴とする基板洗浄方法。

【請求項 2】 前記第一の錯化剤は、カルボン酸類であることを特徴とする請求項 1 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 3】 前記カルボン酸類が、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸、またはこれらの塩であることを特徴とする請求項 2 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 4】 前記第二の洗浄液に、(c) 化学的機械

的研磨処理した後、前記表面に残留する金属不純物と錯体を形成しやすい第二の錯化剤を添加したことを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 5】 前記第二の錯化剤は、ポリアミノカルボン酸類、またはそのアンモニウム塩であることを特徴とする請求項 4 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 6】 前記ポリカルボン酸類が、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸 (CyDTA)、ニトリロトリ酢酸 (NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン-N', N'-トリ酢酸 (EDTA-OH)、またはこれらを含む化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 7】 前記第一の界面活性剤が、硫酸エステルアンモニウム塩、または、硫酸エステルの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 8】 前記第一の界面活性剤が、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_3SO_3H$ 、 $C_{12}H_{25}PPhO(CH_2CH_2O)_4SO_3H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4SO_3H$ 、またはこれらのアンモニウム塩、または、これらの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 9】 前記第一の界面活性剤が、 $C_8H_{17}N$

(CH_3)₃Br、または $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$ (C_2H_5) (CH_3)₃Br であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 10】 前記第一の洗浄液が、アニオン系またはカチオン系の第二の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 9 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 11】 前記第二の界面活性剤が、硫酸エステルのアモニウム塩、または、硫酸エステルの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項 10 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 12】 前記第二の界面活性剤が、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)₃ SO_3H 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PhO}$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)₃ SO_3H 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)₃ SO_3H 、またはこれらのアモニウム塩、または、これらの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項 10 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 13】 前記第二の界面活性剤が、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ (CH_3)₃Br、または $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$ (C_2H_5) (CH_3)₃Br であることを特徴とする請求項 10 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 14】 前記金属材料が、タングステン、銅、またはアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 乃至 13 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 15】 前記基板は、前記半導体材料からなる層間絶縁膜を備え、該層間絶縁膜中に前記金属材料の埋め込まれた溝または孔が設けられたことを特徴とする請求項 1 乃至 14 いずれかに記載の基板洗浄方法。

【請求項 16】 前記溝または孔の内面にバリア膜が設けられ、該バリア膜上に前記金属材料からなる膜が形成されたことを特徴とする請求項 15 に記載の基板洗浄方法。

【請求項 17】 表面に金属材料および半導体材料が露出した基板を研磨液によって化学的機械的研磨処理した後、洗浄する際に用いられる基板洗浄液であって、

(a) 前記金属材料の酸化物と錯体を形成しやすい第一の錯化剤、(b) アニオン系またはカチオン系の界面活性剤、および (c) 化学的機械的研磨処理した後、前記表面に残留する金属不純物と錯体を形成しやすい第二の錯化剤を添加したことを特徴とする基板洗浄液。

【請求項 18】 前記第二の錯化剤は、ポリアミノカルボン酸類、またはそのアモニウム塩であることを特徴とする請求項 17 に記載の基板洗浄液。

【請求項 19】 前記ポリアミノカルボン酸類が、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸 (CyDTA)、ニトリロトリ酢酸 (NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸 (EDTA-OH)、またはこれらを含む化合物であることを特徴とする請求項 18 に記載の基板洗浄液。

【請求項 20】 前記第二の錯化剤の含有率が、基板洗浄液に対して 1~10,000 ppm である請求項 17 乃至 19 いずれかに記載の基板洗浄液。

【請求項 21】 前記第一の錯化剤は、カルボン酸類であることを特徴とする請求項 17 乃至 20 いずれかに記載の基板洗浄液。

【請求項 22】 前記カルボン酸類が、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸、またはこれらの塩であることを特徴とする請求項 21 に記載の基板洗浄液。

【請求項 23】 前記界面活性剤が、硫酸エステルのアモニウム塩、または、硫酸エステルの第一、第二、もしくは第三アミン塩であることを特徴とする請求項 17 乃至 22 いずれかに記載の基板洗浄液。

【請求項 24】 前記界面活性剤が、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)₃ SO_3H 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PhO}$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)₃ SO_3H 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)₃ SO_3H 、またはこれらのアモニウム塩、または、第一、第二、または第三アミン塩であることを特徴とする請求項 17 乃至 22 いずれかに記載の基板洗浄液。

【請求項 25】 前記界面活性剤が、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ (CH_3)₃Br、または $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$ (C_2H_5) (CH_3)₃Br であることを特徴とする請求項 17 乃至 22 いずれかに記載の基板洗浄液。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】削除